

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/091072 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/033, 7/004, 7/40, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005417

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-087521 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR  
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東  
京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

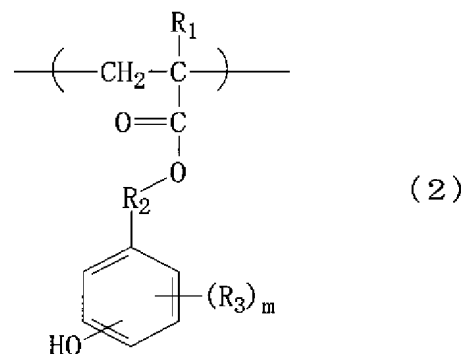
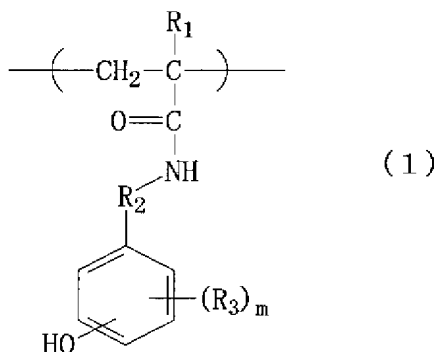
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 耕二

(NISHIKAWA, Kouji) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央  
区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo  
(JP). 木村 徹 (KIMURA, Tooru) [JP/JP]; 〒1040045 東  
京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会  
社内 Tokyo (JP). 岩永 伸一郎 (IWANAGA, Shin-ichiro)  
[JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番  
10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031  
東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田山  
崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ネガ型感放射線性樹脂組成物



(57) Abstract: A process for forming with high precision a thick electroplating shaped item, such as bump or wiring; a negative radiation-sensitive resin composition excelling in sensitivity, resolving power, etc. that is suitable to the process; and a transfer film utilizing this composition. There is provided a negative radiation-sensitive resin composition comprising (A) polymer containing structural units represented by the following general formula (1) and/or (2), (B) compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and (C) radiation-sensitive radical polymerization initiator. Further, there is provided production of a negative radiation-sensitive resin film from this composition.

(57) 要約: 本発明は、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができる製造方法、この製造方法に好適な感度、解像度などに優れるネガ型感放射線性樹脂組成物、および該組成物を用いた転写フィルムを提供することを課題とする。上記課題の解決手段は、(A)下記一般式(1)および/または(2)で表される構造単位を含有する重合体、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C)感放射線性ラジカル重合開始剤を含有するネガ型感放射線性樹脂組成物およびこの組成物を用いたネガ型感放射線性樹脂膜を製造することである。  
[化1]



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### ネガ型感放射線性樹脂組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明はメッキ造形物の製造に好適なネガ型感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いた転写フィルム、およびメッキ造形物の製造方法に関する発明である。

### 背景技術

- [0002] 近年、携帯電話などの電子機器のダウンサイジング化に伴い、大規模集積回路 (LSI) の高集積化、および多層化が急激に進んでいる。そのため、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が必要とされ、テープオートメテッドボンディング (TAB) 方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる突起電極が、LSIチップ上に高精度に配置されることが必要とされている。
- [0003] バンプなどの各種精密部品を得るためには、精密微細加工技術が必要であるが、現在、この技術の主流はフォトアプリケーションである。フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布して成膜し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称である。
- [0004] より具体的には、バンプは、現在、以下のような手順で加工されている。まず、LSI素子が加工されたウェハー上に、導電層となるバリアメタルを積層した後、感放射線性樹脂組成物いわゆるレジストを塗布して乾燥する。次いで、バンプを形成する部分が開口するように、マスクを介して放射線を照射 (以下、「露光」という。) したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅などの電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハーからチップが方形に切り出されて、TABなどのパッケージングやフリップチップなどの実装工程に移っていく。
- [0005] このバンプの形状については、ボールバンプ、マッシュルームバンプ、ストレートバ

ンプなど多様なものがあるが、その高さについては、従来、高さ $15\mu\text{m}$ 以上、より具体的には高さ $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度のものが主流であった。

本発明者らは、フォトアプリケーションに好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を既に提案している(特許文献1参照)。この組成物を用いれば、 $20\sim 30\mu\text{m}$ の膜厚の樹脂膜が形成可能で、 $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度のバンプを形成することが可能となる。また、パターン現像時の基材との密着性、メッキ液に対する濡れ性、および耐メッキ液性が改善されているため、高精度なバンプの形成も可能である。

[0006] ところで、このようにバンプによってLSIチップと基板とを接続した場合に、LSIチップと基板との熱線膨張係数の違いにより応力が発生して、両者間の接続が外れてしまうことがある。このような接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上するためには、接続部分であるバンプの金やハンダの量を多くし、応力を緩和することが望ましい。この場合、従来のようにバンプの間隔(以下、ピッチともいう。)が比較的広ければ、金やハンダ部分の面積を大きくとることにより、金やハンダの量を確保することができるが、バンプの高精度化に伴いピッチが狭くなると、金やハンダ部分の面積を大きくとることができないため、バンプの高さを高くして、金やハンダの量を確保する必要がある。

[0007] そこで、近年では、より高さのあるバンプ(以下、高バンプともいう。)をフォトアプリケーションによってLSIチップ(以下、単にチップともいう。)上に高精度に形成しようとする傾向が急速に進んでいる。しかしながら、通常の高バンプ形成に用いられる感放射線性樹脂組成物を使用すると、高バンプを形成するために必要な膜厚を有する樹脂膜をチップ基材上に形成することが難しい。また、仮にそのような膜厚の樹脂膜を形成できたとしても、放射線透過率が低いと、放射線照射により表層は硬化するものの、基材付近の部分が十分に硬化せず、所望のパターンが高精度に得られない。

[0008] 本発明者らは、このような高バンプの形成に好適な感放射線性樹脂組成物を既に提案している。この組成物は、乾燥膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上の十分な膜厚の樹脂膜をチップ基材上に形成することができるので、高バンプの形成に好適に用いることができる。また、この樹脂組成物は放射線透過率が優れるため、この組成物を用いた樹脂膜の基材付近の部分も十分に硬化させることができる。そのため、フォトリソグラフィ技術によって、所望のパターンを高精度に得ることができる(特許文献2参照)。

[0009] しかしながら、上記の組成物を樹脂膜とし、高バンプを形成する場合は、現像時の樹脂膜と基板との密着性が十分ではないため、メッキ工程でメッキ液が基板と樹脂膜との間に染み出すことがあった。また、樹脂膜のメッキ液に対する濡れ性が十分ではないため、メッキ欠陥がおこることがあった。

特許文献1:特開2000-39709号公報

特許文献2:特開2003-241372号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

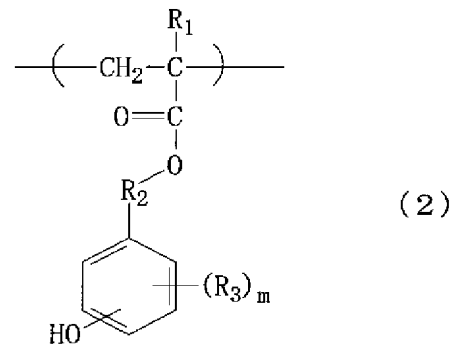
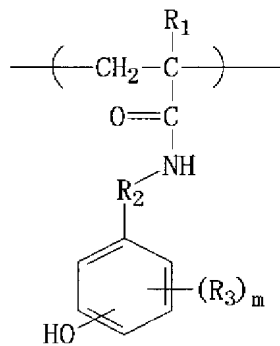
[0010] 本発明は、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができる製造方法、この製造方法に好適な感度、解像度などに優れるネガ型感放射線性樹脂組成物、および該組成物を用いた転写フィルムを提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記事情に鑑みて鋭意研究した結果、(A)特定構造を有する単量体から誘導される構成単位を含有することを特徴とする重合体と、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C)放射線ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物およびこの組成物からなる転写フィルムであれば高バンプを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物は、  
(A)下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を含有する重合体、  
(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および  
(C)感放射線性ラジカル重合開始剤  
を含有することを特徴とする。

[0013] [化1]



[0014] (式中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_2$  は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、 $n$ は0～3の整数である。また $\text{R}_3$  は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$ は0～4の整数である。)

本発明に係る組成物は、メッキ造形物、特にバンプの製造に好適に用いられる。

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物は、(A)成分100重量部に対して、(B)成分が30～80重量部含まれることが好ましい。また、(A)成分100重量部に対して、(C)成分が15～30重量部含まれることが好ましい。

[0015] また、本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物は有機溶媒を含んでいてもよい。

本発明に係る転写フィルムは、上記樹脂組成物からなる樹脂膜を有することを特徴とする。また、上記の樹脂膜の膜厚は5～200  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、

- (1) バリアメタル層を有するウェハー上に、請求項1～9のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、
- (2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、
- (3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および
- (4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

## 発明の効果

[0016] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、高さ20～200  $\mu\text{m}$ の高バンプをチップ基板上に高精度かつ容易に形成することができる樹脂膜を形成することができる。これに

より、素子の接続不良を抑制し、素子の信頼性を向上することができる。

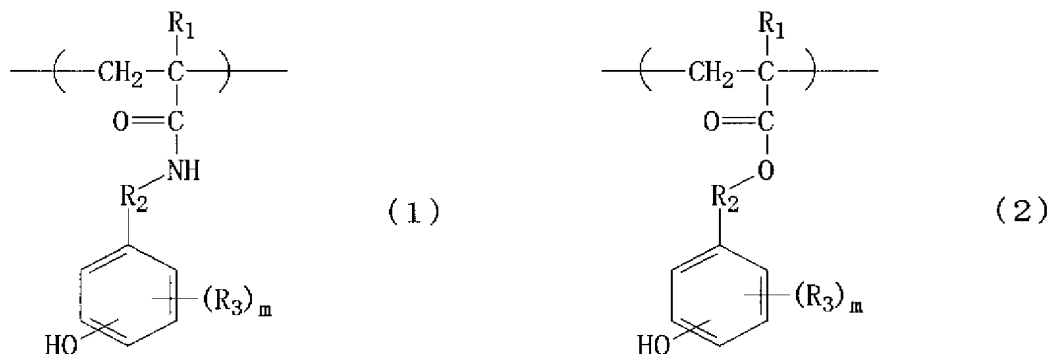
### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物は、

(A) 下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を含有する重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C) 感放射線性ラジカル重合開始剤を含有するネガ型感放射線性樹脂組成物である。

[0018] [化2]



[0019] (式中、 $R_1$  は水素原子またはメチル基であり、 $R_2$  は  $-(CH_2)_n-$  であり、 $n$  は0～3の整数である。また  $R_3$  は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$  は0～4の整数である。)

まず各成分について説明する。

#### <(A) 重合体>

本発明に用いる重合体(A)は上記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を含有する重合体である。

[0020] この一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を重合体(A)に含有することで、レジストの基板に対する密着性を高め、メッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出すことを防ぐ効果がある。また、この構造単位中に含有されるアミド、またはエステル部位がメッキ液に対する親和性を高めることから、メッキ工程におけるメッキ液に対する濡れ性を上げ、メッキの欠陥を防ぐ効果がある。さらにこの構造単位中に含有される置換基の種類と数を調整することにより、フェノール性水酸基の酸性度を変えることができ、アルカリ現像液に対する溶解性を調整することができる。

[0021] 露光した樹脂膜を現像するために用いるアルカリ現像液は、1種または2種以上のアルカリ性化合物を水などに溶解させることにより得られる溶液である。なお、アルカリ現像液による現像処理がなされた後は、通常、水洗処理が施される。

重合体(A)中に占める上記の一般式(1)および(2)で表される構造単位の合計は、通常1〜30重量%であり、好ましくは5〜20重量%である。

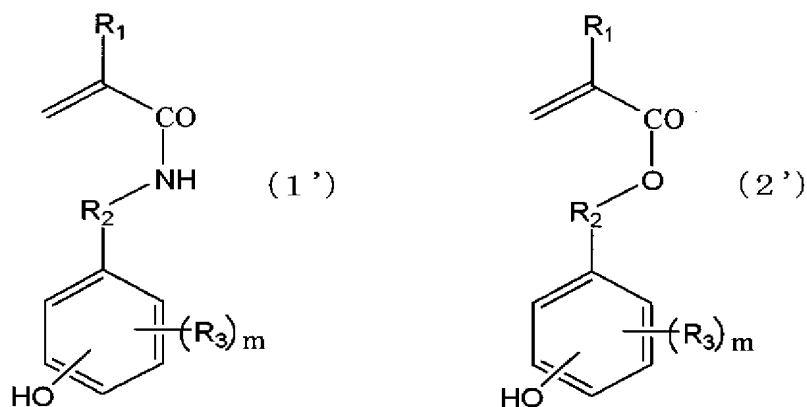
[0022] 重合体(A)中に占める上記の一般式(1)および(2)で表される構造単位の合計が上記範囲内であると、得られる重合体(A)の分子量を十分に上げることができ、また、膜厚50 $\mu$ m以上の樹脂膜形成も可能となり、さらに、得られる感放射線性樹脂膜の解像度も良好になる。

《単量体(1')および単量体(2')》

上記一般式(1)の構造は、例えば、下記一般式で表される単量体(1')を用いて重合体Aを重合することにより得ることができる。

[0023] また、上記一般式(2)の構造は、例えば、下記一般式で表される単量体(2')を用いて重合体Aを重合することにより得ることができる。

[0024] [化3]



[0025] (式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>2</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であり、nは0〜3の整数である。またR<sub>3</sub>は炭素数1〜4のアルキル基であり、mは0〜4の整数である。)

単量体(1')としては、p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、m-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、m-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、p-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、p-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、3, 5-ジメチル-4



ーヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、o-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、o-ヒドロキシベンジルメタクリルアミドなどが挙げられる。

[0026] 単量体(2')としては、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、o-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、m-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、p-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、o-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これらの単量体(1')および(2')のうち、p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミドが好ましい。

[0027] 単量体(1')または(2')は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、単量体(1')と単量体(2')は組み合わせて用いてもよい。

#### 《単量体(I)》

重合体(A)は、さらに、単量体(1')および(2')以外の共重合可能な単量体(以下、「単量体(I)」という。)から誘導される構成単位を含有することができる。

[0028] 単量体(I)としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；

1. 3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；

アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル化合物；

アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロ

ピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。

[0029] これらの単量体(I)のうち、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどが好ましい。

[0030] 単量体(I)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

重合体(A)の重合は、例えば、ラジカル重合によって行うことができる。また、重合方法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などが挙げられるが、特に溶液重合法が好ましい。

#### 《重合開始剤》

重合体(A)を製造する際に用いられる重合開始剤としては、通常、ラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0031] このような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ化合物;

ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などが挙げられる。また、前記有機過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合には、還元剤を組み合わせ、レドックス型の開始剤としてもよい。

[0032] 《重合溶媒》

また、重合体(A)を溶液重合法で製造する際に用いられる重合溶媒としては、使用される単量体成分と反応せず、生成する重合体を溶解するものであれば特に限定さ

れるものでない。

このような重合溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；

テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；  
エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；

トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；

酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

[0033] これらのうちでは、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

上記ラジカル共重合で得られる重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常1,000〜100,000であり、好ましくは2,000〜50,000、より好ましくは3,000〜20,000の範囲である。

[0034] < (B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 >

本発明に用いられる化合物(B)は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物である。化合物(B)としては、(メタ)アクリロイル基を持つ(メタ)アクリレート化合物、またはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。前記(メタ)アクリレート化合物は、単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。

[0035] 前記単官能性(メタ)アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシルアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカジエニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デセニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジ

エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

[0036] 前記多官能性(メタ)アクリレート化合物としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0037] また、前記エチレン性不飽和化合物(B)として、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMPTA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#295、同300、同260、

同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業(株)製)などが挙げられる。

[0038] 化合物(B)は、単独でまたは2種以上を併用してもよい。

化合物(B)の使用量は、アルカリ可溶性を有する重合体(A) 100重量部に対して、通常30〜80重量部、好ましくは40〜70重量部である。化合物(B)の量が上記の範囲内であると、得られる感放射線性樹脂膜の露光時の感度が良好で、かつ、前記重合体(A)との相溶性に優れ、塗液の保存安定性が向上する。

[0039] <(C)放射線ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられる放射線ラジカル重合開始剤(C)とは、放射線の照射により、ラジカルを発生し、前記のエチレン性不飽和化合物(B)のラジカル重合を開始させるものである。このラジカル発生能を有する限り、開始剤(C)は特に限定されない。

ここで、放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。通常、感放射線性樹脂の硬化放射線源としては水銀ランプが使用される。感放射線性樹脂の硬化に際しては、水銀ランプの発光スペクトルのうち、波長365nmのi線および波長405nmのh線を利用することが一般的である。

[0040] このうち、i線は、高エネルギーであり、硬化性は高く、酸素による硬化阻害を受けにくい。短波長であるために吸収されやすい。そのため、i線を厚膜の感放射線性樹脂膜の硬化に用いた場合には、感放射線性樹脂膜の底部まで十分なエネルギーが到達できないので、上記の樹脂膜に所望のパターンが形成されない場合がある。例えば、パターニング後の感放射線性樹脂膜の断面形状が矩形でなくなったり、感放射線性樹脂膜の表層部よりも底部が抉れた台形になったりすることがある。

[0041] 一方、h線は、i線よりもエネルギーが低いため、硬化に時間がかかる。そのため、感放射線性樹脂膜の表面が酸素により硬化阻害されやすいので、パターニング後の残膜率が著しく低下する場合がある。しかし、h線はi線より波長が長いため、光透過率が高い。そのため、厚膜の感放射線性樹脂膜に用いた場合にも感放射線性樹脂膜の底部までエネルギーが到達しやすいので、パターニング後の感放射線性樹脂膜断面の形状が矩形となり、上記の樹脂膜に所望のパターンが形成されやすい。

[0042] i線、h線は上記のような特性を有するので、感放射線性樹脂膜の表層部のみなら

ず、底部をも十分に硬化させた所望の高精度なパターンを得るためには、本発明に係る感放射線性樹脂組成物は以下の要件を満たすことが好ましい。該組成物を乾燥膜厚を $70\text{ }\mu\text{m}$ となるような樹脂膜を形成したときに、

(1) 該樹脂膜のi線(365nmの放射線)の透過率が、好ましくは10%以上、より好ましくは12〜30%であり、かつ

(2) 該樹脂膜のh線(405nmの放射線)の透過率が好ましくは60%以上、より好ましくは65〜80%であること。

[0043] このような特性を有する組成物を用いれば、 $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚を有する感放射線性樹脂膜をチップ基材上に形成し、i線およびh線を照射することにより、該感放射線性樹脂膜の表層部のみならず、底部をも十分に硬化させた所望の高精度なパターンを得ることができる。

すなわち、双方の波長の透過率を向上させることにより、感放射線性樹脂膜の表面から内部へ透過する光の減衰を抑え、感放射線性樹脂膜全体にわたって均一に硬化させることにより、パターンニング部分の断面においてその底辺と側壁とが略直角である硬化膜を得ることができる。これによって、ストレート形状の高バンプを高精度で形成することが可能になる。

[0044] 放射線の透過率の測定は、たとえば、下記のような方法で実施することができる。

まず、前記(A)重合体、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C)放射線ラジカル重合開始剤とを所定の量で含有する組成物の乳酸エチル溶液(65重量%)を調製し、スピncコート法で、厚さ1mmの石英基板上に樹脂膜を形成し、その後、ホットプレートにて $120^{\circ}\text{C}$ で5分間ベークして、溶媒を飛ばし、塗布膜を形成する。なお、この場合予めベーク後における塗布膜の膜厚が $70\text{ }\mu\text{m}$ となるように、スピncコート時の回転数をコントロールする。

[0045] このようにして、石英基板上に形成した樹脂膜を、分光光度計(たとえば、HITACHI Spectrophotometer U-2010)を用いて、樹脂膜を有しない石英基板をリファレンスとして波長 $300\text{nm}\text{--}500\text{nm}$ における透過率を測定する。

また、吸光度を吸光係数に換算した場合、本発明に係る樹脂組成物は、乾燥膜厚 $70\text{ }\mu\text{m}$ の未硬化状態の樹脂膜を形成したときに、

(1) 365nmの放射線について $15000\text{m}^{-1}$ 以下の吸光係数、かつ

(2) 405nmの放射線について $4000\text{m}^{-1}$ 以下の吸光係数

となる組成物であることが好ましい。

[0046] 吸光係数  $\epsilon$  は、測定した透過率を式  $\epsilon = \log(I_0/I)/L$  に当てはめることにより求めることができる(ここで、 $\epsilon$  は吸光係数( $\text{m}^{-1}$ )、 $I$  は樹脂膜を透過した直後の光の強さ(cd)、 $I_0$  は樹脂膜を透過する前の光の強さ(cd)、 $L$  は樹脂膜の乾燥膜厚(m)を示す)。

このような好ましい吸光係数を有する樹脂組成物とする方法としては、放射線ラジカル重合開始剤(C)の種類および量を、好ましい吸光係数を有する樹脂組成物となるように添加する方法がある。

[0047] このような放射線ラジカル重合開始剤(C)としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシド類; 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾールなどが挙げられる。また、市販品としては、ルシリンTPO(BASF(株)製)、イルガキュア651(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)などが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0048] これらのうち、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、および2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾールの併用が好ましい。

前記放射線ラジカル重合開始剤の添加量は、重合体(A)100重量部に対して、通常10〜40重量部であり、好ましくは15〜30重量部であり、より好ましくは18〜28重量部である。

[0049] このように放射線ラジカル重合開始剤の種類を選び、上記範囲内の量で使用することにより、i線およびh線双方の波長における透過率を向上させ、感放射線性樹脂膜の表層のみならず、底部をも十分に硬化させることができる。また、感放射線性樹



脂膜の酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を抑制するため、所望のパターンを高精度に得ることができる。また、塗布液での相溶性および保存安定性をも向上させることができる。

[0050] 有機溶媒(D)

本発明の樹脂組成物は必要に応じて有機溶媒を含有していてもよい。有機溶媒(D)としては、重合体(A)および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。このような有機溶媒としては、重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒と同様の溶媒を用いることができる。また、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒も用いることができる。

[0051] これら中では、溶解性、各成分との反応性および樹脂膜形成の容易性の点から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；  
エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；  
3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル類；  
ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。

[0052] 上記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、溶媒の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

<その他の成分>

本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物には、その他に、必要に応じて、熱重合禁止剤、界面活性剤、接着助剤、その他添加剤を使用することができる。

[0053] 熱重合禁止剤

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を含有させることができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、重合体(A) 100重量部に対して、好ましくは5重量部以下である。

[0054] 界面活性剤

また、本発明に係る感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を含有させることもできる。

界面活性剤としては、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている界面活性剤の具体例としては、たとえば、BM-1000、BM-1100(以上、BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などが挙げられる。

[0055] これらの界面活性剤の使用量は、重合体(A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

接着助剤

本発明の感放射線性樹脂膜に、チップ基材との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましい。

[0056] ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味する。

この官能性シランカップリング剤としては、トリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0057] その使用量は、重合体(A)100重量部に対して20重量部以下が好ましい。

#### その他添加剤

また、本発明の感放射線性樹脂膜を形成する際に、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうため、

酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、*iso*-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；

乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；

シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；

無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物；

を塗布液に添加することもできる。

[0058] さらに、本発明の感放射線性樹脂膜には必要に応じ充填材、着色剤、粘度調整剤などを含有させることもできる。

充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどが挙げられる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。

[0059] また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げられる。

これら添加剤の使用量は、本発明の目的を損なわない範囲内であればよく、好ましくは、前記成分(A)、(B)、(C)の合計量を100重量%としたときに50重量%以下である。

[0060] 本発明における感放射線性樹脂組成物は、樹脂膜の現像液に対する濡れ性を向上させ、さらにはメッキ工程におけるメッキ液に対する濡れ性を向上させることができる。そのため、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物をさらに精度よく形成することができるだけでなく、メッキ工程でのメッキ欠陥を改善することができるので、例えば集積回路素子のバンプまたは配線などのメッキ造形物の製造に好適に使用される。

[0061] 本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、

- (1) バリアメタル層を有するウェハー上に、上記のネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、
- (2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、
- (3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および
- (4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

[0062] 工程(1)で形成する樹脂膜は、本発明に係る樹脂組成物をウェハー上に塗布して乾燥することにより得ることができる。また、後述する本発明に係る転写フィルムを用いて、転写フィルムから樹脂膜をウェハー上に転写することにより得ることもできる。

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルム上に上記ネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を有する。このような転写フィルムは、支持フィルム上に上記ネガ型感放射線性樹脂組成物を塗布して乾燥することにより作製することができる。上記の組成物を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アプリケーター法などが挙げられる。また、支持フィルムの材料は、転写フィルムの作製および使用に耐えうる強度を有する限り、特に限定されるものではない。

[0063] 上記転写フィルムは、樹脂膜の厚みを20〜100  $\mu\text{m}$ として用いることができる。本発明に係る転写フィルムは、支持フィルムを剥離して、ネガ型感放射線性樹脂膜とすることができる。上記樹脂膜は、本発明に係る組成物と同様にメッキ造形物の製造に使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] 〔合成例1〕

#### ＜重合体A1の合成＞

窒素置換したドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコ中に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル5.0g、乳酸エチル100gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。この溶液に、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド15g、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン5g、メタクリル酸10g、n-ブチルメタクリレート40g、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルメタクリレート30gを仕込み、ゆるやかに攪拌を開始し、80℃まで昇温した。その後、80℃で6時間重合を行った。重合反応終了後、反応生成物を多量のメタノール中に滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノール中に滴下して再度凝固させた。この再溶解および凝固作業を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする重合体A1を得た。

## [0065] [合成例2-11]

## &lt;重合体A2～A10および比較例CA1～CA2の合成&gt;

下記表1の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例1の重合体A1の合成と同様にして、重合体A2～A10およびCA1～CA2を合成した。

## [0066] [表1]

共重合体	成分								
	a	b	c	d	e	f	g	h	i
A1	15		5	10			40		30
A2	15			15			40		30
A3	15		5		10		40		30
A4	15		5	10		40			30
A5	15		5	10			40	30	
A6		15	5	10		30		40	
A7		15		15		30		40	
A8	10		10	10		40			30
A9	20			5		40			35
A10	25					40			35
CA1			15	10		30		20	25
CA2			15		10	30		20	25

a : p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド

b : 3,5-ジメチル-4-ベンジルアクリルアミド

c : p-イソプロペニルフェノール

d : メタクリル酸

e : 2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート

f : n-ブチルアクリレート

g : n-ブチルメタクリレート

h : イソボルニルメタクリレート

i : トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカニルメタクリレート

## [0067] [実施例1]

## &lt;樹脂組成物の調整&gt;

重合体A1(100g)、エチレン性不飽和化合物(B)としてアロニックスM8060〔東亜合成(株)製〕(40g)、およびジメチロールプロパントリアクリレート(20g)、放射線ラジカル重合開始剤(C)として、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(15g)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド(3g)、および2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール(5g)、界面活性剤としてNBX-15〔ネオス社製〕(0.3g)、溶媒として乳酸エチル(90g)

を混合し、攪拌により均一な溶液とした。この組成物溶液を、孔径 $10\mu\text{m}$ のカプセルフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を得た。

[0068] <銅スパッタ基板の作製>

直径4インチのシリコンウエハ基板の上に、TiWを厚さが約 $1000\text{\AA}$ となるようにスパッタリングしたのち、その上に銅を厚さが $3000\text{\AA}$ となるようにスパッタリングして、導電層を形成した。以下、この伝導層を形成した基板を「銅スパッタ基板」という。

<パターンの形成>

銅スパッタ基板にスピncerコーターを用いて、上記の樹脂組成物を塗布した後、ホットプレート上で、 $120^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱して、厚さ $80\mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。次いで、パターンマスクを介し、超高圧水銀灯(OSRAM社製HBO、出力 $1,000\text{W}$ )を用いて、 $1000\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外光を照射した。露光量は、照度計[(株)オーク製作所製UV-M10(照度計)にプローブUV-42(受光器)をつないだもの]により確認した。現像は、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、室温で現像したのち、流水洗浄し、窒素ブローしてパターンを形成した。以下、このパターンを形成した基板を、「パターンニング基板」という。

[0069] <メッキ造形物の形成>

パターンニング基板に対して、電解メッキの前処理として、酸素プラズマによるアッシング処理(出力 $100\text{W}$ 、酸素流量 $100\text{ミリリットル}$ 、処理時間1分)を行って、親水化処理を行った。次いで、この基板を電解銅めっきし、その後、剥離液としてTHB-S17(JSR社製)を用い、 $30^{\circ}\text{C}$ で20分攪拌しながら浸漬を行い、被試験体を得た。電解めっきは、めっき液として日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社製マイクロファブCU200を用い、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 、40分間電解めっきを行い、高さ $60\mu\text{m}$ のバンプを形成した。以下、このメッキ造形物を有する基板を、「メッキ基板」という。

[0070] <解像度評価>

前記パターンニング基板を走査型電子顕微鏡で観察し、解像度を測定した。ここで、解像度とは $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の正方形パターンの解像で判断され、レジストの残さ無く解像され、かつ側壁の角度が $85\sim 95^{\circ}$ の場合を「○」で、これ以外の場合を「×」とした。

<密着性評価>

基板との密着性の評価は、現像後のレジスト硬化膜の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察することにより行った。

- [0071] 開口部周辺やウェハ端部でレジストの浮きが観察されない場合を「○」、レジストの浮きやレジストの剥がれが観察される場合を「×」とした。

<メッキ液濡れ性の評価>

メッキ液に対する濡れ性評価は、パターンニング基板表面がメッキ液に対して親和性を有し、パターン内部の気泡が完全に抜けることによってメッキの欠陥がおこらないことを基準とし、メッキ基板を光学顕微鏡で観察により行った。

- [0072] メッキ基板内で全くメッキ欠陥がないか5%未満のメッキ欠陥である場合を「○」、5〜30%でメッキ欠陥がある場合を「△」、30%以上のメッキ欠陥がある場合を「×」とした。

<メッキ耐性の評価>

メッキ耐性の評価は、剥離後のめっき形状がレジストパターンを転写していること、つまりバンプ幅がレジストパターンに対し103%以内であること、めっきがレジスト開口部より浸み出して析出していないことを基準として行った。この2つの条件を満たしている場合を「○」、この2つの条件を満たしていない場合を「×」とした。

- [0073] <剥離性の評価>

剥離性の評価は上記方法で硬化膜を剥離した被試験体を走査型電子顕微鏡で観察して行った。

残さが観察されない場合を「○」で、残さが観察された場合を「×」で示した。

これらの評価結果を表3にまとめて示す。

- [0074] [実施例2〜18]

表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂組成物を調製し、実施例1と同様にして感放射線性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。結果を表3に示す。

[比較例1〜5]

表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性液状樹脂



組成物を調製し、実施例1と同様にして感放射線性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。結果を表3に示す。

[0075] [表2]

	重合体(A) (部)		エチレン性不飽和化合物(部)					ラジカル重合開始剤(部)				
			B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
実施例1	A1	100	40			20		15	2	5		
実施例2	A1	100	40			20		15	6			
実施例3	A1	100	50					15	6			
実施例4	A2	100	40			20		15	2	5		
実施例5	A2	100	50					15	6			
実施例6	A3	100	40			20		15	6			
実施例7	A4	100	40			20		15	6			
実施例8	A5	100	40			20		15	6			
実施例9	A6	100	40			20		15	6			
実施例10	A7	100	40			20		15	6			
実施例11	A8	100	40			20		15	6			
実施例12	A9	100	40			20		15	6			
実施例13	A10	100	40			20		15	6			
実施例14	A1	100	40	20				15	6			
実施例15	A1	100	40		20			15	6			
実施例16	A1	100	40				20	15	6			
実施例17	A1	100	40			20				4	4	2
実施例18	A1	100	40			20				4	2	2
比較例1	CA1	100	50					15	6			
比較例2	CA1	100	40			20		15	6			
比較例3	CA1	100	40			20		15	2	5		
比較例4	CA2	100	40			20		15	6			
比較例5	CA2	100	40			20		15	2	5		

B1：東亜合成（株） アロニックスM8060

B2：ペンタエリスリトールトリアクリレート

B3：トリメリトールプロパントリアクリレート

B4：ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

B5：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

C1：2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン

C2：2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド

C3：2，2'-ビス（2，4-ジクロロフェニル）-4，5，4'，5'-テトラフェニル-1，2'-ビス

イミダゾール

C4：4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

C5：メルカプトベンゾチアゾール

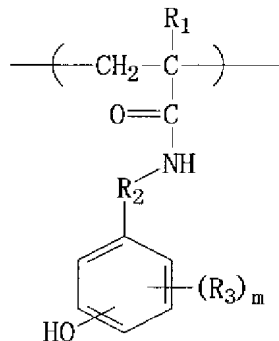
[0076] [表3]

	解像度 (パターン形状)	密着性	メッキ液濡れ性	メッキ液耐性	剥離性
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	△	○	○
実施例7	○	○	△	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○	○
実施例11	○	○	△	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	×
実施例15	○	○	○	○	×
実施例16	○	○	○	○	×
実施例17	○	○	○	×	○
実施例18	○	○	○	×	○
比較例1	○	○	△	○	○
比較例2	○	○	△	○	○
比較例3	○	○	△	○	○
比較例4	×	×	×	○	○
比較例5	×	×	×	○	○

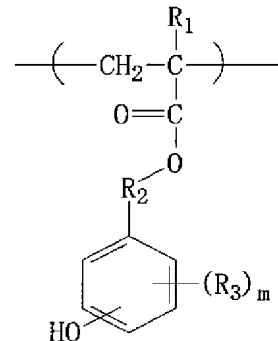
## 請求の範囲

- [1] (A) 下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を含有する重合体、  
 (B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および  
 (C) 感放射線性ラジカル重合開始剤  
 を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(1)



(2)

- (式中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基であり、 $R_2$ は $-(CH_2)_n-$ であり、 $n$ は0～3の整数である。また $R_3$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$ は0～4の整数である。)
- [2] 上記ネガ型感放射線性樹脂組成物がメッキ造形物製造用であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。
- [3] 上記メッキ造形物がバンプであることを特徴とする請求項2に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。
- [4] 成分(A) 100重量部に対して、成分(B)が30～80重量部含まれることを特徴とする請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。
- [5] (A)成分100重量部に対して、(C)成分が15～30重量部含まれることを特徴とする請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。
- [6] 上記組成物が有機溶媒(D)をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。
- [7] 支持フィルム上に、請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を有することを特徴とする転写フィルム。
- [8] 上記樹脂膜の膜厚が5～200  $\mu m$ であることを特徴とする請求項7に記載の転写フ

イルム。

- [9]      (1) バリアメタル層を有するウェハー上に、請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、
- (2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、
- (3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および
- (4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とするメッキ造形物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005417

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/033, G03F7/004, G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/033, G03F7/004, G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-179505 A (Konica Corp.), 12 July, 1996 (12.07.96), Claims 3, 4; Par. Nos. [0092] to [0094] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-39709 A (JSR Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 7-5684 A (Okamoto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 January, 1995 (10.01.95), Full text (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2005 (18.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/005417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-214780 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July, 2002 (31.07.02), Par. Nos. [0073] to [0077] & US 2004/108009 A & EP 1384938 A & CA 2435838 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/033, G03F7/004, G03F7/40, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/033, G03F7/004, G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-179505 A (コニカ株式会社) 1996.07.12, 【請求項3】, 【請求項4】, 【0092】～【0094】(ファミリーなし)	1-6
A	J P 2000-39709 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.02.08, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 7-5684 A (岡本化学工業株式会社) 1995.01.10, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中澤 俊彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

3408

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-214780 A (三菱化学株式会社) 2002.07.31, 【0073】～【0077】 & US 2004/108009 A & EP 1384938 A & CA 2435838 A	1-9